


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 33/16, C04B 30/00 // (C04B 30/00, 14:06)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/14266 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1996 (17.05.96)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04141 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1995 (23.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 39 217.6 3. November 1994 (03.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSEN, Rolf-Michael [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 18, D-65779 Kelkheim (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04141 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1995 (23.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 39 217.6 3. November 1994 (03.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSEN, Rolf-Michael [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 18, D-65779 Kelkheim (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04141 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Oktober 1995 (23.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 39 217.6 3. November 1994 (03.11.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSEN, Rolf-Michael [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 18, D-65779 Kelkheim (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING AEROGELS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AEROGELN (57) Abstract <p>The invention concerns a process for preparing modified SiO₂ gels, in which the gel is aged with a solution of an alkyl and/or arylorthosilicate capable of condensation or with an aqueous silicic acid solution in order to reinforce the network.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten SiO₂-Gelen, bei dem man das Gel zur Netzwerkverstärkung mit einer Lösung eines zur Kondensation fähigen Alkyl- und/oder Arylorthosilikats oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung altern läßt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Aerogelen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten SiO_2 -Gelen, im folgenden "Aerogele" genannt.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt. Da diese Gele durch unterkritische Trocknung hergestellt werden, können sie aber auch als Xerogele bezeichnet werden.

SiO_2 -Aerogele sind dafür bekannt, daß sie eine hervorragende Wärmeisolationswirkung aufweisen. Sie können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses beeinflußt werden kann. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht,

d.h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-B-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur über 240°C und Drücke bis 40 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO₂ vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 40°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei 80 bar.

In der WO 92/20623 wird ein Verfahren offenbart, bei dem SiO₂-Aerogele durch Hydrolyse und Polykondensation von Tetraalkoxysilanen hergestellt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das alkohol-wäßrige Gel in einer Lösung Tetraalkoxysilanen gealtert wurde, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen. Nachteilig zum Stand der Technik ist jedoch, daß sowohl zur Herstellung der Gele als auch zur Gelalterung äußerst teure Rohmaterialien wie Tetraalkoxysilane eingesetzt werden und daß die erforderlichen Standzeiten zur Gelalterung und Netzwerkverstärkung sehr lang sind.

Es wurde nun gefunden, daß man entionisierte SiO₂-Gele, die aus billigem Wasserglas hergestellt werden, bei unterkritischen Bedingungen trocknen kann, wenn man sie vor der Trocknung in einer wäßrig-organischen Lösung aus Alkyl- und/oder Arylorthosilikat bzw. freier Kieselsäure altern läßt. Die erhaltenen Produkte werden im folgenden als "Aerogele" bezeichnet. Sie weisen eine hervorragende Wärmeisolationseffekte auf.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionentauschers oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt,

3

- b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
- c) gegebenenfalls das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem geeigneten Alkohol oder organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels < 20 Gew.-% ist,
- d) das in Schritt b) oder c) erhaltene Gel zur Netzwerkverstärkung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$, wobei $n = 1$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung altern läßt,
- e) das ins Schritt d) erhaltene, gealterte Gel unterkritisch trocknet.

In Schritt a) wird vorzugsweise ein saures Ionentauscherharz eingesetzt, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Wasserglas wird im allgemeinen Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet.

In Schritt b) wird als Base vorzugsweise NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, kolloidale Kieselsäure und/oder Wasserglas eingesetzt. Falls man in Schritt a) eine Mineralsäure verwendet, wird das mit Hilfe der Base erzeugte SiO_2 -Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit hat wie entmineralisiertes Wasser.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung, vorzugsweise bei 0 bis 120°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 9. Die Dauer der Alterung beträgt im allgemeinen 10 Sekunden bis 48 Stunden, vorzugsweise 10 Sekunden bis 5 Stunden.

Vorzugsweise wäscht man das Gel im Schritt c) mit einem geeigneten Alkohol oder organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt < 10 Gew.-% ist, wenn die Gelverstärkung im Schritt d) mit einer Lösung eines Alkyl- und/oder Arylorthosilikates durchgeführt wird. Als Alkohole werden im allgemeinen lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol oder iso-Butanol, verwendet. Es ist auch möglich andere organische Lösungsmittel einzusetzen, die mit Wasser mischbar sind, wie z.B. THF und Aceton, sowie Mischungen aus diesen Lösungsmitteln.

In Schritt c) wird als Lösungsmittel vorzugsweise Wasser verwendet, wenn die Gelverstärkung in Schritt d) mit einer anorganischen, niedermolekularen Kieselsäure durchgeführt wird. Es kann vorteilhaft sein, der wäßrigen Phase im Rahmen eines Lösungsmittel-Tausches organische Beimischungen (Alkohole, Aldehyde und/oder Ketone) zuzusetzen, sowie den pH-Wert zwischen 3 und 11 zu variieren, um die Kondensationsgeschwindigkeit und das Abscheiden des SiO₂ aus der im Schritt d) zugesetzten Kieselsäure zu beeinflussen.

Die in Schritt d) durchgeführte Gelverstärkung erfolgt durch Einbringen (z.B. Diffusion) einer zur Kondensation befähigten SiO₂-Quelle in das Porenvolumen des im Schritt b) hergestellten und gegebenenfalls in Schritt c) vorbereiteten Gels und anschließende Abscheidung der SiO₂-Quelle auf dem bestehenden Gelgerüst durch Kondensationsreaktion.

Als SiO₂-Quelle wird entweder ein Alkyl und/oder Arylorthosilikat der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, oder eine verdünnte Lösung einer niedermolekularen Kieselsäure

eingesetzt.

Soll die Gelverstärkung durch das o.g. Orthosilikat oder Mischungen unterschiedlicher Orthosilikate der gleichen allgemeinen Formel erfolgen, so wird das in Schritt c) vorbereitete Gel in einer alkoholischen Lösung des Orthosilikates gealtert. Als Orthosilikate werden vorzugsweise Orthosilikate der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Besonders bevorzugt verwendet man Tetraethyl- und/oder Tetramethylorthosilikat. Die Konzentration des Orthosilikates in der alkoholischen Lösung beträgt 0,1 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Vol.-%. Als Alkohole werden im allgemeinen lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol oder iso-Butanol, verwendet. Die Dauer der Alterung beträgt im allgemeinen 10 Minuten bis 48 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 24 Stunden.

Alternativ zu der Verwendung von Orthosilikaten zur Gelverstärkung in Schritt d) können auch verdünnte, wäßrige Lösungen von niedermolekularer Kieselsäure und/oder Alkalisilikaten eingesetzt werden. Bei Verwendung der freien Kieselsäure, die z.B. über einen zuvor beschriebenen Ionenaustauscher aus einer wäßrigen Lösung erhalten werden kann, besteht der Vorteil, daß keine Salzionen aus der pH-Wert Änderung und Neutralisation der Wasserglaslösung im Gel zurückbleiben, die sich negativ auf die Trocknung auswirken. Bevorzugt ist eine Kieselsäure-Lösung mit einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 7 Gew.-%, die z.B. durch Austausch der Kationen an einem zuvor beschriebenen Ionenaustauscherharz hergestellt wurde. Weiterhin können der Lösung organische Anteile wie z.B. Ketone, Aldehyde sowie verzweigte und unverzweigte Alkohole in geeigneter Konzentration zugesetzt sein, um die Polykondensation der Kieselsäure, das Clusterwachstum der sich bildenden Polykondensate sowie das Abscheiden auf dem in Schritt b) gebildeten und gegebenenfalls im Schritt c) vorbereiteten Gelgerüsts zu beeinflussen. Die Obergrenze der gesamten organischen Beimischung richtet sich nach dem Ausfällen erster SiO_2 -Anteile.

6

Die Schritte a) bis d) werden vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 150°C und einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt.

In Schritt e) wird das gealterte Gel unterkritisch, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt von 0 bis 150°C getrocknet. Die bei der Trocknung angewandten Drücke liegen vorzugsweise bei 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 bar. Die Trocknung wird im allgemeinen solange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

Beispiel

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) wird über eine Kolonne (Durchmesser: 50 mm, Länge: 300 mm) geleitet (20 ml/min), die mit 0,5 l eines sauren Ionentauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen Duolite® C20) gefüllt ist. Der pH-Wert der abfließenden Lösung beträgt 2,3. Anschließend wird die Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH von 5,6 eingestellt. Danach wird das entstandene Gel mechanisch mit einem Rührwerk zerkleinert (mittlere Korngröße < 0,5 mm) und anschließend das Wasser aus dem Gel mit Ethanol bei 50°C in einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionsgefäß entfernt, bis der Restwassergehalt im Gel < 10 Gew.-% ist. Danach wird das Gel bei 60°C für 24 Stunden in einer ethanolischen Tetraethylorthosilikat-Lösung (Konzentration 10 Vol.-%) gealtert. Die Trocknung des Gels erfolgt in einem stickstoffgespülten Trockner (6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel weist eine Dichte von $0,25 \text{ g/cm}^3$ auf. Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt etwa $820 \text{ m}^2/\text{g}$. Der λ -Wert liegt bei $0,027 \text{ W/mK}$.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures-High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionentauschers oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt,
 - b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
 - c) gegebenenfalls das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem geeigneten Alkohol oder organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels < 20 Gew.-% ist,
 - d) das in Schritt b) oder c) erhaltene Gel zur Netzwerkverstärkung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und /oder Arylorthosilikates der Formel $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$, wobei $n = 1$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung altern läßt,
 - e) das in Schritt d) erhaltene, gealterte Gel unterkritisch trocknet.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als Base NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, kolloidale Kieselsäure und/oder Wasserglas einsetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) erhaltenen SiO_2 -Gel bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung und einem pH-Wert von 4 bis 11 für eine Dauer von 10 Sekunden bis 48 Stunden altern läßt, bevor man in Schritt c) das Wasser entfernt.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole verwendet.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol in den Schritten c) und/oder d) unabhängig voneinander Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol oder iso-Butanol verwendet.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) Tetramethylorthosilikat und/oder Tetraethylorthosilikat verwendet.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt d) die Konzentration des Orthosilikats in der alkoholischen Lösung 0,1 bis 30 Vol.-% beträgt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) das Gel 10 Minuten bis 48 Stunden altern läßt.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schritte a) bis d) bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 150°C und einem Druck von 1 bis 10 bar durchführt.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt e) das gealterte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.
11. Verwendung eines Aerogels, das nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wurde, als Wärmeisolationmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ul Application No
PCT/EP 95/04141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B33/16 C04B30/00 //(C04B30/00,14:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, Nr. 20, 1965, Berlin, DE; Abstract Nr. 2187; Abstract	1
A	& PRZEMYSŁ CHEM., vol. 41, 1962 pages 87-90, F. POLAK ET AL.	2,9
Y	US,A,3 794 713 (H. A. ABOUTBOUL ET AL.) 26 February 1974 see column 4, line 16 - line 26 -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1996

Date of mailing of the international search report

23 02 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Brebion, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PC1, EP 95/04141

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,92 20623 (SINVENT A/S) 26 November 1992 cited in the application see claim 1	1
A	see page 4, line 2	11
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 14, 7 October 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 82740a, page 328; see abstract & CS,A,152 568 (J. VISKA ET AL.) 15 March 1974	1,2
A	--- GB,A,682 574 (DOW CORNING LIMITED) 12 November 1952 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/04141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3794713	26-02-74	BE-A- 737134	06-02-70
		CA-A- 971153	15-07-75
		DE-A- 1940093	24-09-70
		FR-A- 2015130	24-04-70
		GB-A- 1284086	02-08-72
		NL-A- 6912003	10-02-70
		US-A- 3652215	28-03-72

WO-A-9220623	26-11-92	AU-B- 662147	24-08-95
		AU-B- 1785292	30-12-92
		BR-A- 9206051	15-11-94
		EP-A- 0646097	05-04-95
		JP-T- 6510268	17-11-94
		NO-A- 934233	23-11-93

GB-A-682574		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern des Aktenzeichen
PCT/EP 95/04141

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B33/16 C04B30/00 //(C04B30/00,14:06)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, Nr. 20, 1965, Berlin, DE; Zusammenfassung Nr. 2187; * Zusammenfassung *	1
A	& PRZEMYSŁ CHEM., Bd. 41, 1962 Seiten 87-90, F. POLAK ET AL.	2,9
Y	US,A,3 794 713 (H. A. ABOUTBOUL ET AL.) 26.Februar 1974 siehe Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 26 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

23.02.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brebion, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04141

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,92 20623 (SINVENT A/S) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1
A	siehe Seite 4, Zeile 2	11
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 14, 7.Oktober 1974 Columbus, Ohio, US; abstract no. 82740a, Seite 328; siehe Zusammenfassung & CS,A,152 568 (J. VISKA ET AL.) 15.März 1974	1,2
A	--- GB,A,682 574 (DOW CORNING LIMITED) 12.November 1952 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3794713	26-02-74	BE-A- 737134	06-02-70
		CA-A- 971153	15-07-75
		DE-A- 1940093	24-09-70
		FR-A- 2015130	24-04-70
		GB-A- 1284086	02-08-72
		NL-A- 6912003	10-02-70
		US-A- 3652215	28-03-72

WO-A-9220623	26-11-92	AU-B- 662147	24-08-95
		AU-B- 1785292	30-12-92
		BR-A- 9206051	15-11-94
		EP-A- 0646097	05-04-95
		JP-T- 6510268	17-11-94
		NO-A- 934233	23-11-93

GB-A-682574		KEINE	
